

University of Groningen

Comb-shaped supramolecules

de Moel, Catharina Hillegonda Maria

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

de Moel, C. H. M. (2001). *Comb-shaped supramolecules: a concept for functional polymeric materials*. [Thesis fully internal (DIV), Groningen]. [s.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Kamvormige supramoleculen

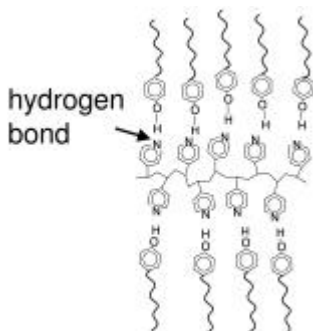
Een concept voor functionele polymere materialen

Een polymeer is een lang molecuul, gemaakt van repeterende eenheden, die monomeren worden genoemd. Een homopolymeer heeft één soort monomeer. Een kamvormige polymeer heeft een lineair homopolymeer als hoofdketen, waaraan zijketens chemisch gebonden zijn. Een di-blok copolymeer bestaat uit twee verschillende chemisch gebonden homopolymeren. In dit proefschrift worden kamvormige supramoleculen onderzocht. Het verschil tussen een gewoon kamvormig polymeer en een supramoleculair kamvormig polymeer is dat de binding tussen de hoofdketen en de zijketens in de laatste niet chemisch van aard is maar fysisch. Dit houdt in dat de zijketens niet permanent aan de hoofdketen verbonden zijn, waardoor het supramolecuul een grotere “vrijheid” bezit dan een gewoon molecuul.

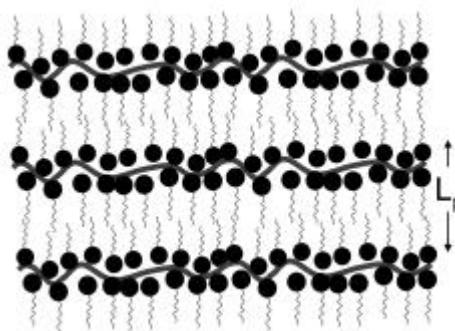
Als basis is het homopolymeer poly(4-vinylpyridine) (P4VP) gebruikt, waaraan voor elke pyridine in P4VP een molecuul pentadecylphenol (PDP) is toegevoegd. Het waterstofatoom uit de fenolgroep van PDP vormt een waterstofbrug met het stikstof uit de pyridine-ring. Een kamvormig supramolecuul, aangeduid als P4VP(PDP), is eenvoudig te synthetiseren door de beide componenten op te lossen in chloroform (1 - 2w%-oplossing). Het oplosmiddel wordt verdampt, waarna het gewenste materiaal achterblijft. Beneden 67 °C bestaat het kamvormig supramoleculair materiaal uit laagjes van enerzijds het polaire P4VP met de polaire kop van PDP en anderzijds de apolaire staarten van PDP (zie figuur 1).^{1,2} De periodiciteit van deze laagjes is 36 Å.² Bij 67 °C ondergaat het materiaal een faseovergang naar een ongeordende toestand. Deze temperatuur wordt in het engels dan ook *order-disorder temperature* (ODT) genoemd.

Een extra lengte schaal kan worden geïntroduceerd door het kamvormige supramolecuul chemisch te verbinden met een homopolymeer van bijvoorbeeld polystyreen (PS). Zo ontstaat een di-blok copolymeer, waarvan één van de blokken een supramoleculaire kam is. Afhankelijk van het volume van de blokken, kunnen verschillende microstructuren ontstaan, zoals bijvoorbeeld bollen en cylinders van de minderheidscomponent in een matrix van de meerderheidscomponent, of laagjes

a)



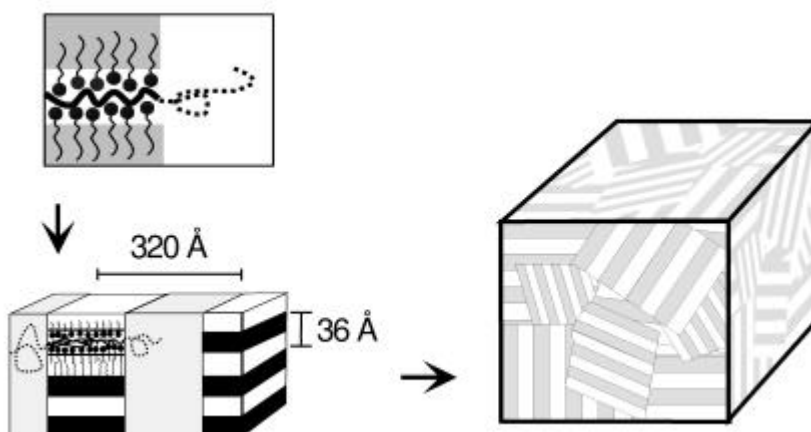
b)



Figuur 1. Schema van het supramoleculaire kamvormige polymeer P4VP(PDP). Kamvormige moleculen worden gevormd doordat de waterstofatomen van pentadecylfenol via waterstofbruggen verbonden worden met de stikstofatomen uit de pyridine groepen van het lineair homopolymeer poly(4-vinylpyridine). De supramoleculen vormen een gelaagde structuur met een periodiciteit van $L_p \approx 36 \text{ \AA}$.

(lamellen) als beide blokken ongeveer hetzelfde volume innemen (zie figuur 2).^{3,4} De lange periode van deze structuren kan variëren van 100 – 1000 \AA , afhankelijk van de lengte en het volume van de beide blokken. Binnen deze microstructuren vormt het kamvormige blok vervolgens lamellen. Het di-blok copolymere materiaal, aangeduid als *PS-blok-P4VP(PDP)*, is eenvoudig te synthetiseren door wederom alle componenten op te lossen in chloroform (1 - 2w%-oplossing) en het oplosmiddel te verdampen, waarna het gewenste materiaal achterblijft.

Omdat P4VP een basisch polymeer is, kan het eenvoudig gecomplexeerd worden met een sterk zuur, zoals tolueensulfonzuur (TSA). Het resultaat is een zogenoemd polyzout P4VP(TSA), dat protonen geleidt. De verbinding is stabiel tot tenminste 270 $^{\circ}\text{C}$.⁵ Dit zout kan net als het oorspronkelijke homopolymeer de basis vormen voor kamvormige supramoleculen, door aan elk zout molecuul een molecuul PDP te koppelen door middel van een waterstofbrug tussen één van de zuurstofatomen van het tolueensulfonzuur en het waterstof van de fenolgroep van PDP. Ook dit materiaal (P4VP(TSA)(PDP)) vormt een gelaagde structuur, maar nu tot een temperatuur van 140 $^{\circ}\text{C}$. De apolaire laag met de alkylstaarten van PDP is niet geleidend. Daarnaast kan ook dit materiaal chemisch gebonden worden aan een homopolymeer van het isolerende PS, waardoor een geleidende *structuur-in-een-structuur* ontstaat (zie figuur 2).⁶



Figuur 2. Een voorbeeld van een *structuur-in-structuur* van PS-blok-P4VP(PDP). Dit d-blok copolymeer vormt lamellen-in-lamellen, waarin de grote lamellen een lange periode hebben van ca. 32nm, en de kleine lamellen, gevormd door de supramoleculaire kam, een lange periode hebben van ca. 4nm. Het materiaal na synthese is macroscopisch isotroop; het bestaat uit domeinen van lamellen, die elk een eigen orientatie hebben.

In dit proefschrift wordt vooral aandacht besteed aan de macroscopische orientatie van deze materialen door ze bloot te stellen aan een oscillerende afschuifstroming. Het oorspronkelijke materiaal bestaat uit vele verschillende gebiedjes, domeinen, die allemaal een andere orientatie hebben (zie figuur 2). Om op macroscopische schaal gebruik te kunnen maken van de eigenschappen van de microstructuur is orientatie noodzakelijk. Omdat supramoleculaire kamvormige materialen mogelijk anders reageren op de afschuifstroming dan “gewone” polymeren, is het gedrag onder stroming als eerste onderzocht. Het materiaal wordt tussen twee platen met diameter van 10 – 60 mm gelegd, afhankelijk van de gebruikte apparatuur, en onderlinge afstand 1 mm. Daarna beweegt een van de twee platen met een opgelegde frequentie en amplitude. Het blijkt dat het materiaal goed reageert op de stroming, de waterstofbruggen blijven behouden en een macroscopische orientatie kan worden bereikt. Ook een di-blok copolymeer met een *lamellen-in-lamellaire* structuur reageert goed op de opgelegde stroming. Voor de meest eenvoudige supramoleculaire kamstructuur, P4VP(PDP), is bovendien de orientatie als functie van de temperatuur, de frequentie en de amplitude onderzocht. Het orientatiediagram, waarin de temperatuur is uitgezet tegen de frequentie, toont grote overeenkomsten met dat van conventionele di-blok copolymeren, zoals polystyreen-blok-polyisopreen (PS-PI).⁷

Vervolgens is gekeken naar drie toepassingen. De eerste twee maken direct gebruik

van de thermo-reversibiliteit van de waterstofbruggen. Een PS-*blok*-P4VP(PDP) di-blok, bestaande uit P4VP(PDP) cylinders in een PS-matrix, wordt eerst blootgesteld aan een geschikte oscillerende afschuifstrooming om te zorgen dat alle cilinders dezelfde richting op staan. Binnen de cilinders vormt de kam P4VP(PDP) een gelaagde structuur. Na orientatie wordt het materiaal bij kamertemperatuur gewassen met (m)ethanol, waardoor de waterstofbindingen in de supramoleculaire kam breken. Bij deze temperatuur is polystyreen glasachtig, en behoudt zijn vorm, ondanks het feit dat 75% van het originele kamvolume aan PDP uit gewassen wordt. Het poly(4-vinylpyridine) blijft achter omdat het chemisch gebonden is aan het polystyreen. Het resultaat is een nanoporeus PS-materiaal, met P4VP- ketens aan de poriewanden.

Op vergelijkbare wijze kunnen nano-objecten worden gemaakt, zoals nanocylinders of nanobollen, door een materiaal waarin PS de minderheids-component is bij kamertemperatuur uit te wassen met (m)ethanol. In dit proefschrift is aangetoond dat de synthese van nanocylinders met een kern van PS en een corona van P4VP mogelijk is. Door te spelen met de lengte van de P4VP en PS blokken, en met de hoeveelheid PDP die wordt toegevoegd (minimaal 0.5 keer en maximaal 1.5 keer het aantal pyridinegroepen), kan op eenvoudige manier nagenoeg elke gewenste vorm en grootte verkregen worden. Verder kan in plaats van PDP bijvoorbeeld ook nanodecylfenol (NDP), dat een langere alkylstaart heeft (19 in plaats van 15 koolstof-atomen), worden gebruikt.

Een derde toepassing maakt direct gebruik van de structuur-in-structuur morfologie. Het betreft richtingsafhankelijke geleiding, verkregen door een geleidende *lamellen-in-lamellaire* structuur te oriënteren. Na macroscopische orientatie is duidelijk het verschil tussen de drie richtingen te zien. In de lengterichting van de 1-dimensionale polyzout ketens is de geleiding het hoogst. De aanwezigheid van defecten in de binnenste gelaagde structuur van de supramoleculaire kam zorgt ervoor dat in de richting loodrecht op deze lagen de conductiviteit hoger is dan in de richting loodrecht op de grote lamellaire structuur.

Dit proefschrift heet: kamvormige supramoleculen, een concept voor functionele polymere materialen. Het concept is eenvoudig: door het oplossen van de gewenste componenten en het vervolgens weer verdampen van het oplosmiddel, worden structuren-in-structuren verkregen. Bij kamertemperatuur kunnen de zijketens eenvoudig uitgewassen worden, nadat ze een rol hebben gespeeld in het

structuurformatie proces. Zo kunnen nanoporeuze materialen en nano-objecten worden verkregen met gewenste grootte, coronadikte of wandbedekking. Mogelijke toepassingen in het veld van de nanomechanica of als mal voor nanodraden moeten nog verder worden onderzocht. Tenslotte werd expliciet gebruik gemaakt van de twee-lengteschaal ordening door materialen met richtingsafhankelijke geleiding te creëren.

Referenties

- (1) Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; Komanschek, E.; Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 6646.
- (2) Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; Komanschek, B. E.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2002.
- (3) Ruokolainen, J.; Saariaho, M.; Ikkala, O.; ten Brinke, G.; Thomas, E. L.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1152.
- (4) Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 777.
- (5) Ikkala, O.; Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Tanner, J.; Serimaa, R.; ten Brinke, G. *Colloids and Surfaces A* **1998**, *147*, 241.
- (6) Ruokolainen, J.; Mäkinen, R.; Torkkeli, M.; Mäkelä, T.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Science* **1998**, *280*, 557.
- (7) Chen, Z.-R.; Kornfield, J. A. *Polymer* **1998**, *39*, 4679.